

THIN FILM SEMICONDUCTOR PHOTOCATALYST ELEMENT AND REACTION DEVICE USING IT

Patent Number: JP9276707
Publication date: 1997-10-28
Inventor(s): UCHIDA HIROYUKI; WATANABE MASAHIRO
Applicant(s): WATANABE MASAHIRO;; UCHIDA HIROYUKI
Requested Patent: JP9276707
Application Number: JP19960114096 19960411
Priority Number(s):
IPC Classification: B01J35/02; B01J19/12; B01J23/40; C08J11/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin film semiconductor photocatalyst element which enables rapid decomposition of a harmful material and to provide a reaction device using this element.
SOLUTION: This thin film semiconductor photocatalyst element accelerates decomposition of charges and oxygen reduction reaction by the effect of a metal catalyst and addition of PTFE particles, so that rapid decomposition of a harmful material can be performed even when the element is used in a single form. Moreover, the photocatalyst element is deposited on a base body and plural sheets of photocatalyst elements thus prepared are arranged parallel to each other at intervals so as to perform a three-dimensional laminating method of irradiating the element surface with light beams at a small incident angle. Thereby, the decomposition rate and treating ability per unit illuminated area can be largely improved.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-276707

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 35/02			B 0 1 J 35/02	J
			19/12	Z
			23/40	M
C 0 8 J 11/00			C 0 8 J 11/00	
// C 0 9 K 3/00			C 0 9 K 3/00	S

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全7頁)

(21) 出願番号 特願平8-114096

(22) 出願日 平成8年(1996)4月11日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成8年4月3日～4月5日 開催の「電気化学会第63回大会」において文書をもって発表

(71) 出願人 000218166

渡辺 政廣

山梨県甲府市和田町2421番地の8

(71) 出願人 596063816

内田 裕之

山梨県甲府市大手1丁目4番地4号棟11号室

(72) 発明者 内田 裕之

山梨県甲府市大手1丁目4番地4号棟11号室

(72) 発明者 渡辺 政廣

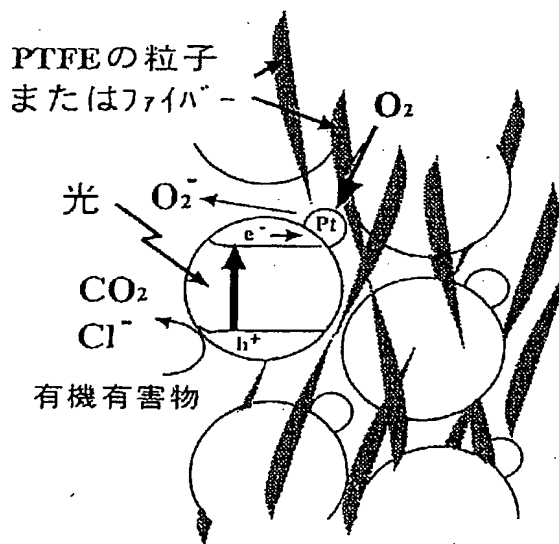
山梨県甲府市和田町2421番地8

(54) 【発明の名称】 薄膜半導体光触媒素子とこれを用いた反応装置

(57) 【要約】

【課題】 有害物質の迅速な分解が可能になる薄膜半導体光触媒素子とこれを用いた反応装置を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の薄膜半導体光触媒素子では、金属触媒とPTFE粒子の付与によって電荷分解と酸素還元反応を加速できるため、単一の使用においても迅速な有害物の分解を行うことができる。更に基材に担持した光触媒素子を複数枚間隔お置いて平行に配置して、半導体光触媒の表面に対して低い入射角で光を照射する3次元積層化方式により、分解速度、単位光照射面積当たりの処理能力ともに大幅に向上する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素との親和性を持ちかつ気体の流通路を有する多孔性フッ素化合物膜内に、粒子径が0.005~5 μ mの半導体光触媒粒子が分散していることを特徴とする膜状半導体光触媒素子。

【請求項2】 白金、金、銀、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅またはそれらの合金のうちから選ばれた少なくとも1種の触媒を高分散担持された請求項1の半導体光触媒粒子が、光透過性の無機薄膜でコーティングされた高分子基材、又は光透過性の無機基材、又は光反射率の高い無機又は金属基材上に保持されたことを特徴とする膜状半導体光触媒素子。

【請求項3】 請求項1又は請求項2の膜状半導体光触媒素子を保持する基材が板状または繊維状の基材であって、かつ、この基材に保持された膜状半導体光触媒素子が複数枚間隔を置いて平行に配置されており、この薄膜半導体光触媒素子の表面に対して低い入射角を持った光を照射する光源を備えていることを特徴とする半導体光触媒反応装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体光触媒に関するものであり、光触媒作用によって水中又は気相中に存在するハロゲン化合物やイオウ、窒素化合物等の環境汚染物質を酸化分解するための膜状半導体光触媒素子とこれを用いた反応装置に係わる。

【0002】

【従来の技術】 近年、大規模に散布される農薬や殺虫剤による環境水の汚染や、水道水に含まれるトリハロメタン、さらには大気中に放出されるイオウ酸化物、窒素酸化物、ハロゲン化合物、未燃焼炭化水素等の各種の汚染物質の処理が問題となっている。

【0003】 これらの環境汚染物質を酸化分解する技術の一つとして、半導体物質の光触媒作用を利用した研究が行われている。本発明者等は、電気化学協会第62回大会の講演要旨集ページ164において、貴金属を添加した酸化チタン光触媒によるトリクロロベンゼンの分解及びその機構に関する報告をした。図1に示すように、酸化チタンや酸化タングステンなどの半導体にその禁制帯幅以上のエネルギーを有する光（多くの場合、近紫外および紫外線）を照射すると、電子が価電子帯から伝導帯へと励起される。価電子帯に生成した正孔は半導体表面の水酸基や水と反応して酸化活性の高いOHラジカルを生じ、これが有害物質を酸化分解する。一方、伝導帯に励起された電子は空気中の酸素又は水中の溶存酸素を還元し、イオン状態の酸素を作る。この酸素もまたさらにいくつかの経路を経て一部は過酸化水素となり、有害物の分解に寄与する。すなわち、太陽光あるいは人工光を半導体物質に照射するだけで、有害成分を無害な物質に分解できるので、環境の浄化方法の一つとして注目さ

れている。これまでに、酸化チタンなどの光触媒微粒子を液中に分散、あるいは基材表面に直接コーティングし、これに太陽光、人工光を照射して分解するなどの提案がされている。この触媒系は長期間にわたって安定した性能を発揮し、極めて経済的であると期待される。しかし、前者においては触媒粉末の回収が困難で実用化されていない。後者については、トイレなどのタイルに応用し、脱臭などに応用する試みがなされている。しかし、その反応速度は小さく、大量の汚染物質の速やかな除去には適さない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 有害物を迅速に分解するには、まず光を十分に半導体物質に照射し、正孔と電子の電荷分離を効率よく引き起こすことが必要である。上述の如く、光の照射で価電子帯に生成した正孔は水を酸化してOHラジカルを発生させることに消費され、また伝導帯電子は酸素分子を還元して酸素イオンを生成させることに消費される。しかし、光触媒では酸化反応と還元反応が対の反応となって同一速度で進行するため、正孔又は電子の消費反応のうちの一方の反応が遅いと、効率よく後続の電荷分離を進行させることができない。通常は特に、単味の酸化物半導体の酸素還元触媒活性が低いいため還元反応が起こりにくく、酸素の還元反応が電荷分離反応、従って汚染物質の分解反応を含む全体の律速反応となりやすい。そこで、電子と正孔の電荷分離を促進するとともに高い酸素還元触媒能を付与するための触媒を開発することが不可欠である。

【0005】 上記2点の改良を加えても、従来の半導体光触媒素子の構造では、なお溶液中への酸素の溶解度が低く、またその溶液中の拡散速度も遅い。そこで、これらを促進させる新しい半導体光触媒素子の開発が不可欠である。本発明はこのような事情に鑑みてなされたもので、有害物質の迅速な分解が可能になる薄膜半導体光触媒素子とこれを用いた反応装置を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は前記目的を達成するために、酸素との親和性を持ちかつ気体の流通路を有する多孔性フッ素化合物膜内に、粒子径が0.005~5 μ mの半導体光触媒粒子が分散していることを特徴とする。また、本発明は前記目的を達成するために、白金、金、銀、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅またはそれらの合金のうちから選ばれた少なくとも1種の触媒を高分散担持された請求項1の半導体光触媒粒子が、光透過性の無機薄膜でコーティングされた高分子基材、又は光透過性の無機基材、又は光反射率の高い無機又は金属基材上に保持されたことを特徴とする。

【0007】 更に、本発明は前記目的を達成するために、請求項1又は請求項2の膜状半導体光触媒素子を保

持する基材が板状または繊維状の基材であって、かつ、この基材に保持された膜状半導体光触媒素子が複数枚間隔を置いて平行に配置されており、この薄膜半導体光触媒素子の表面に対して低い入射角を持った光を照射する光源を備えていることを特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の薄膜半導体光触媒素子では、図2に示すように、微量の金属触媒を担持率で0.1~10重量パーセント高分散担持した粒子径が0.005~5 μ mの半導体光触媒粒子を、気体や液体が流通しやすくするため、酸素との親和性を持った微細なファイバー状または粒子状のフッ素化合物からなる低密度の多孔性膜内に分散したものである。素子はこのままでは取り扱い性に欠けるため、光透過性の基材や光反射率の高い金属板上などに保持して反応装置に組み込む。

【0009】半導体材料としては酸化チタンや酸化タングステンなどの微粉末が使われる。粒径は0.005~5 μ mの範囲で、細かい方が比表面積が大きいため反応しやすい。粒子径が小さく活性の高い酸化粉末は、アルコキシドや塩化物を水溶液やアルコール溶液中で加水分解し、加熱、乾燥して得られる。金属触媒としては、白金、金、銀、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅及びそれらの合金のうちから選ばれた少なくとも1種を、半導体光触媒に対して10重量%以下添加する。金属触媒の担持法は、金属イオンの溶解している水又はアルコール等の溶液中に半導体光触媒をいれ、ヒドラジンで化学的に還元析出させたり、光を照射して半導体に生じた伝導帯電子によって還元析出させることができる。塩化白金酸を含む2-プロパノール溶液中で白金微粒子を酸化チタンに光析出させた場合、酸化チタンに対して2~3wt%の範囲の量で最高の活性にできる。金属触媒粒径を小さくすればするほど、金属と半導体の接触界面が増えるので、添加量を少量にすることができる。

【0010】半導体光触媒粒子は、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素樹脂バインダで固定する。フッ素樹脂は酸素との親和性が高く、また多くの有機物を吸着濃縮し、半導体触媒上へこれらの反応物質を迅速に供給することができるので、光触媒反応速度を大幅に向上させる。フッ素樹脂が半導体表面を完全に覆ってしまうと光の吸収効率と水の供給速度が落ちる。しかし、PTFE粒子の懸濁液を超音波ホモジナイザで激しく攪拌して、粒子に剪断力を与えると微細な繊維になり、綿状の多孔性フッ素化合物集合体膜を作ることができる(図2参照)。この集合体の各ファイバーは光触媒粒子径より細く、互いに絡み合っただけで内部にまで光を通すことができる。そこで、PTFE粒子の懸濁液と半導体光触媒粒子と一緒に攪拌すると、ファイバー間に光触媒粒子が閉じこめられた状態になり、光触媒粒子の露出している部分に光を直接照射することができ

る。

【0011】フッ素樹脂の添加量は、半導体光触媒に対して1~30重量%量配合するが、酸素と水の供給を容易にして、光の照射効果を妨げない3~10重量%の範囲が好ましい。前記の薄膜半導体光触媒素子は、光の透過を考慮するとその有効厚さが数十マイクロメートル以下であるので、保持するための適当な基材が必要である。薄いガラスやポリエチレンテレフタレート等の透光性基材上に素子膜を形成する(図3参照)。このような場合は、図4に示すように、3次元積層化できる。すなわち、透明基材両面に固定した光触媒膜を複数枚間隔を置いて平行に配置して、半導体光触媒の表面に対して低い入射角で光を照射する。適切な入射角で照射すると、光は光触媒や基材表面を乱反射して奥まで進入するのに加えて、透明基材内を多重反射、散乱し、基材両面の光触媒全体を有効に作用させることができるため、光照射された単位面積当たりの反応速度が顕著に増加する。

【0012】また、光の透過性の優れたガラス繊維をPTFE粒子の懸濁液と半導体光触媒粒子の混合溶液中に混入して薄膜光触媒素子を担持させることもできる(図5参照)。この場合は、ガラス繊維が光の通り道になるので、光触媒全体を更に有効に作用させることができる。なお、透光性基材としては、半導体の禁制帯幅以上のエネルギーをもつ波長の光(酸化チタンでは波長約400nm以下の可視および紫外線)が透過すればよいので、必ずしもガラス系材料に限定されるわけではない。例えば、光透過性が高く加工性も良好なポリエチレンテレフタレートのような高分子材料を用いる。この場合は、高分子材料自体の光触媒分解を防ぐために、禁制帯幅の大きい酸化スズなどの無機化合物の薄膜保護コートをポリマー表面に施す。

【0013】また、使用する光源の種類によってさらに光を有効に利用できる形状に基板を加工すると効果的である。例えば、直管型紫外線灯のような場合には、中心部に光源のはいる穴を設けた基板を積層化すればよい。光源の種類(波長、平行性、強度など)によって、基材内を散乱できる距離が異なるので、幾何的配置の最適化が重要である。

【0014】素子膜を厚くする場合は、光の反射率の高い金属板やセラミックス板上に膜を形成し、間隔をおいて複数枚平行に並べ、低い入射角で半導体触媒の表面を照射する。この方法により、光触媒や基材表面で反射して広い範囲で触媒効果を発揮することができる。前記の薄膜半導体光触媒素子の各種基材への担持には、スクリーンプリント法、ブレードコート法、ディップコート法、スプレー法等が適用できるが、薄膜半導体光触媒素子への気体状や液体状反応物の供給や生成物の除去をスムーズに進行させるために、充填度を適切に調節する必要がある。平均粒径0.021 μ mの酸化チタン粉末と平均粒径0.3 μ mのPTFE粒子を用いた場合、1平方センチメ

一タあたり0.7~2mgの酸化チタンを充填率30~70%の範囲で担持することが好ましい。

【0015】光源として、ブラックライト（紫外線灯）、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯あるいは太陽光などを用いることができる。

【0016】

【実施例】本発明の実施例について説明する。

【実施例1】図6は本発明に従って構成した薄膜半導体光触媒素子膜の製造法の一例を示したものである。図6のTiO₂-PTFEは半導体粒子TiO₂とPTFE粒子を基材に薄膜状に担持したものである。この例では、半導体に市販の酸化チタン粉末（アナターゼ型、平均粒径0.021μm）が、PTFE粒子には市販のテフロンディスパージョン（平均粒径0.3μm、粒子含有率約60wt%）が用いられている。酸化チタン粉末4gに水10gを加え、所定量のテフロンディスパージョンを加えた後、超音波ホモジナイザで10分間攪拌してペーストを調製し、基材上に塗布した。この例では、スライドガラス基材（肉厚1mm）の片面にスクリーンプリントする方法が示されている。表面積と担持強度を増加させるために、スライドガラスの両面をあらかじめサンドブラスト加工（磨りガラス加工）しておいた。PTFE添加量は1~30wt%の範囲で、熱処理温度は室温から350℃の範囲で変化させた。最適PTFE添加量と乾燥後の加熱処理温度は担体の種類、担持方法によって異なっており、図6に示したスライドガラスにペーストをスクリーンプリントする方法では、酸化チタンに対し5重量%のPTFEを添加して室温で乾燥させたものが最高の光触媒活性を示した。

【実施例2】実施例1と同様にしてTiO₂-PTFEを作成した後、光触媒粒子に金属触媒を高分散担持した。この例では、所定量の塩化白金酸を含む2-プロパノール溶液中に前記光触媒膜を浸漬して照射し、白金微粒子を酸

化チタンに光析出させる方法が示してある。図6の方法に従う場合、酸化チタンに対して2~3重量%の範囲の量で最高の活性を示した。図6の方法によって製造された薄膜半導体光触媒素子Pt-TiO₂-PTFEの膜厚は3μm、酸化チタンの担持量は0.9mg/cm²、PTFE量は0.045mg/cm²、白金担持量は0.025mg/cm²であった。

【比較例1】比較対照試料として、白金もPTFEも担持しない単味のTiO₂膜を図6の方法により調製した。

【比較例2】比較例1のTiO₂膜を作成した後、白金を担持したPt-TiO₂膜を図6の方法により調製した。

【0017】これらの光触媒による有害物の分解性能を測定した例について以下に示す。実施例1、実施例2、比較例1、比較例2に示すようにして制作した有効面積5cm²の各光触媒を、バイレックス製試験管（内径=14mm、長さ=165mm）の底部にセットした。水中の有害物除去試験として、あらかじめ空気飽和した9.1ppmのトリクロロベンゼン（TCB）水溶液を8ml注入し、ゴム製セプタムで密閉した。これを恒温槽にて25℃に保ちながら、500Wキセノンランプにより照射した。TCBは酸化チタンの光触媒作用により、二酸化炭素と塩化物イオンに分解されるので、一定時間ごとに溶液を採取してこれらの濃度をイオンクロマトグラフにより測定した。また、気相中の有害物除去試験を行う際には、酸化チタンに吸着する水分量を一定にする目的であらかじめ4.6 Torrの水蒸気を含む空気を1時間流した後、セプタムで密閉した。この試験管に、トリクロロエチレン（TCE）蒸気を0.1vol%濃度となるように注入し、消費電力15Wの紫外線灯（ブラックライト）で照射した。TCEは光触媒反応により、二酸化炭素と塩酸に分解されるので、一定時間ごとに試験管内の気体を採取し、二酸化炭素濃度をガスクロマトグラフにより定量した。これらの測定結果を表1に示す。

【0018】〔表1〕

光触媒 (有効面積: 5 cm ²)	有害物のCO ₂ への分解率, % (光照射90分後)	
	水中の 9.1ppmTCB	空気中の 0.1vol%TCE
単味TiO ₂ (比較例1)	38	55
TiO ₂ -PTFE (PTFE:5wt%) (実施例1)	46	60
Pt-TiO ₂ (比較例2) (Pt:2.88wt%)	63	70
Pt-TiO-PTFE (Pt:2.88wt%, PTFE:5wt%) (実施例2)	80	90

いずれの場合も、空実験すなわち、有害物を含まない状態での光照射、有害物は存在するが光触媒がない状態での光照射、ならびに、有害物と光触媒存在時の暗時の反応では、二酸化炭素も塩酸も生成せず、有害物が光触媒作用のみによって分解していることが確認できた。表1から明らかなように、光触媒層に金属触媒とPTFEを添加することにより、液相中および気相中の有害物の分解速度を大幅に向上させることができる。特に、溶存酸素の還元反応が遅い水中でPTFEの効果が大きく、Pt-TiO₂-PTFEの水中TCB分解活性は単味TiO₂の2倍以上高いことがわかる。

〔実施例3〕次に、3次元積層型光触媒反応の実験例について説明する。前記実施例2のPt-TiO₂-PTFE光触媒をバイレックススライドガラス基材(26 mm x 38 mm)の両面に担持したものの(片面の有効作用面積: 10 cm²)を10枚積層化し、バイレックス製試験容器に図7に示すようにセットした。有害物除去実験は前記の実験と同様に行ったが、装置の大型化に伴い、TCB水溶液量は70 ml、0.1 vol%のTCEを含む空気量は120 mlとした。光は基板断面に対して入射角30度で照射した。図8に水中のTCBの分解特性を示す。光触媒を積層化して斜め方向から光照射することにより、TCB分解反応のみかけの1次反応速度定数は単一膜に垂直に光照射した場合の約4倍にも高められ、単一膜の約1/4の時間(40分)で迅速にCO₂まで完全分解できた。光照射30分後の単位光照射面積当たりの分解量を比較すると、積層化により、塩化物イオンへの分解量で1.2倍、CO₂への分解量で約5倍に増加させることができた。

〔0019〕図9に空気中のTCEの分解特性を示す。積層型装置でのTCEの分解速度は単一膜の約2倍に増加し、60分で完全分解できた。単位光照射面積当たりの

20 TCE分解処理量も2倍以上に高められた。基材の肉厚を薄くして、積層度を上げれば、さらに高い特性が期待できる。

〔0020〕

〔発明の効果〕上記の実施例から明らかなように、本発明の薄膜半導体光触媒素子では、金属触媒とPTFE粒子の付与によって電荷分離と酸素還元反応を加速できるため、単一の使用においても迅速な有害物の分解除去が可能になる。さらに、基材に担持した光触媒素子を複数枚間隔を置いて平行に配置して、半導体光触媒の表面に対して低い入射角で光を照射する3次元積層化方式により、分解速度、単位光照射面積当たりの処理能力ともに大幅に向上させることができる。

〔図面の簡単な説明〕

〔図1〕図1は、金属触媒を担持した半導体光触媒による有害物の分解反応の原理

〔図2〕図2は、本発明の薄膜半導体光触媒素子の作動原理

〔図3〕図3は、本発明の薄膜半導体光触媒素子の光透過性基材への保持の一実施例

40 〔図4〕図4は、本発明の一実施例である3次元積層型光触媒反応装置とその光照射方法

〔図5〕図5は、本発明の薄膜半導体光触媒素子のガラス繊維への保持の一実施例

〔図6〕図6は、本発明の光触媒膜の作成方法(実施例1、2および比較例1、2)

〔図7〕図7は、本発明の一実施例である3次元積層型光触媒反応実験装置

50 〔図8〕図8は、単位光照射面積当たりのTCBの二酸化炭素、塩化物イオンへの分解量。本発明による3次元積層型光触媒反応実験装置に斜めから光照射(光照射面

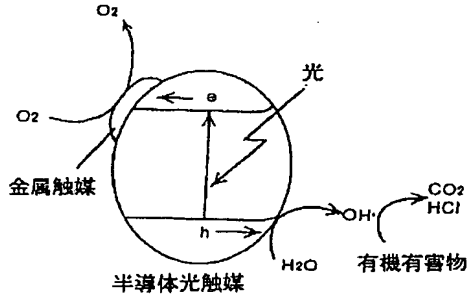
積：16.1 cm²）した場合と単一膜(5 cm²)に垂直に光照射した場合の比較。

【図9】図9は、単位光照射面積当たりのTCEの二酸化炭素への分解量。本発明による3次元積層型光触媒反応*

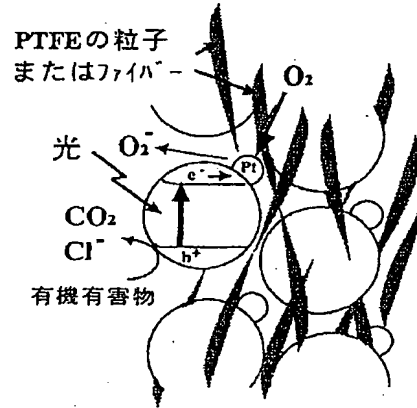
*実験装置に斜めから光照射（光照射面積：12.2 cm²）した場合と単一膜(10 cm²)に垂直に光照射した場合の比較。

【符号の説明】

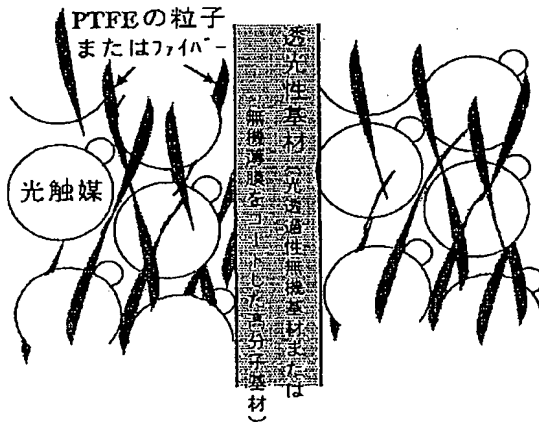
【図1】



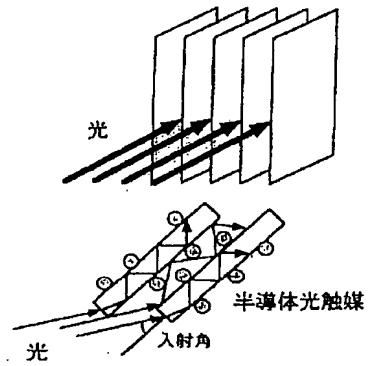
【図2】



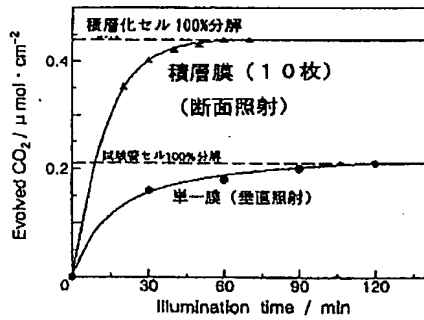
【図3】



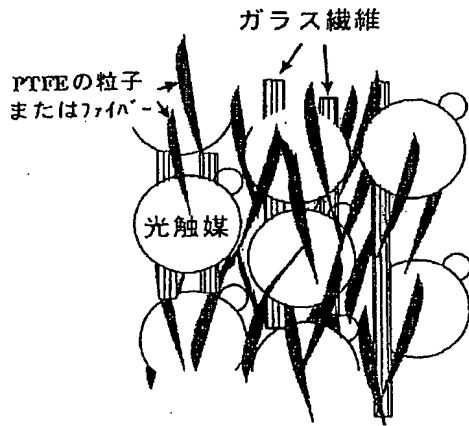
【図4】



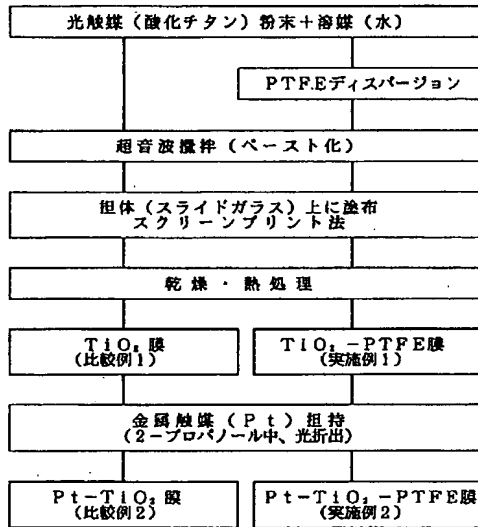
【図9】



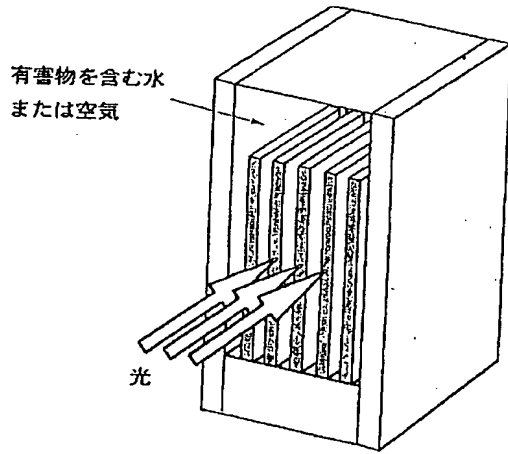
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

